Ueber ein neues Verfahren zur Reduktion von Carbonsäuren zu Alkoholen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Alfred Schulz

aus Rostock.

1931.

Ueber ein neues Verfahren zur Reduktion von Carbonsäuren zu Alkoholen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Alfred Schulz

aus Rostock.

1931.

Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 1931.

Buchdruckerei G. Thiele, Lippstadt i. W.

Zur Gewinnung von Alkoholen stehen der organischen Chemie bekanntlich zahlreiche Wege offen; doch sind gerade die Verfahren, die präparativ oft notwendig, ja manchmal — besonders in der aromatischen Reihe — allein gangbar erscheinen, nämlich die Reduktionen leicht zugänglicher höherer Oxydationsstufen wie der Aldehyde, Ketone und Säuren zu Alkoholen noch nicht in idealer Weise ausgebildet gewesen. Erst in neuerer Zeit sind erhebliche Verbesserungen hier zu verzeichnen, denn das älteste und einfachste hierher gehörige Verfahren — die Reaktion von Cannizzaro — läßt bekanntlich in quantitativer Hinsicht viel zu wünschen übrig. Da sich die vorliegende Arbeit auch mit dem genannten Problem beschäftigt, so seien die wesentlichsten hierher gehörigen Verfahren kurz angeführt.

Die Frage, ob die Reaktion von Cannizzaro z. B. im Falle des Benzaldehyds über intermediär gebildeten Benzoesäure-benzylester verläuft, oder ob das Endergebnis über ein Aldehydhydrat hinweg erzielt wird, bleibe unentschieden. Jedenfalls hat diese Methode dank ihrem glatten Verlauf und der Leichtigkeit ihrer Durchführung hohe präparative Bedeutung erlangt, wenn ihr auch der Mangel anhaftet, daß aus 2 Mol Aldehyd im günstigsten Falle nur 1 Mol Alkohol entstehen kann. Ihre Bedeutung hat das alte Verfahren durch ein im vergangenen Jahrzehnt aufgefundenes, das 80 und mehr % Alkohol entstehen läßt, eingebüßt. Dieses beruht auf der durch Alkoholatzusatz erhöhten Reaktionsfähigkeit der Alkohole und wird weiter unten beschrieben werden. Nicht in allen Fällen aber stehen zur Ueberführung in die Alkohole die betreffenden Aldehyde zur Verfügung, sondern nur deren Oxydationsprodukte, die Carbonsäuren. In diesem Fall war der erfolgreichen Reduktion **auf rein chemischem Wege** bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts eine Grenze gesetzt. Allen Versuchen, die freien Carbonsäuren z. B. mittels Natriumamalgam oder anderer rein chemischer Reduktionsmittel in die Alkohole überzuführen, war in der Mehrzahl ein Erfolg nicht beschieden und es gelang eine Reduktion nur bei einigen aromatischen Säuren, aber in viel zu geringem Maße, um sie zu einem Verfahren zu gestalten. Diese Schwierigkeiten konnten erst durch das Verfahren von Bouveault und Blanc[1]) — Reduktion der Säureester mit Natrium und Alkohol — behoben werden. [2]) Wenn auch diese Methode wegen teilweiser Verseifung des angewandten Esters oft nur 50% der

[1]) Bouveault und Blanc C. r. 136, 1676 (1903)
C. r. 137, 60 (1903)

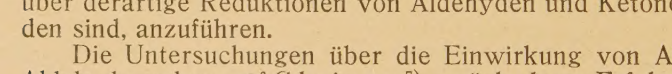
[2]) Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit scheint dem sich während der Reaktion bildenden Natriumäthylat eine gewisse katalytische Bedeutung zuzukommen.

theoretisch möglichen Alkoholmenge liefert, so hat sich ihr doch — außer der elektrolytischen Reduktion [3]) — kein anderes Verfahren an die Seite stellen lassen. Ein Nachteil der Methode von Bouveault und Blanc besteht darin, daß es nach ihr weder aromatische noch α, β ungesättigte Alkohole darzustellen gelingt.

Die Reduktionsmöglichkeit der Aldehyde wie der Ketone mittels Alkoholen bzw. Alkoholaten wird bedingt durch den Zerfall der Alkohole in Wasserstoff und Oxoverbindungen. Die Bedingungen dieses Zerfalls und geeignete Katalysatoren sind in zahlreichen Arbeiten [4]) beschrieben worden. Neben den dort erwähnten Metallen können auch Metallalkoholate die Rolle eines Katalysators übernehmen. So gelang es Haller und Minguin [5]), Ketone mittels Natriumalkoholaten in die sekundären Alkohole überzuführen; die hierzu erforderlichen Temperaturen betrugen 200—210°. Dieselbe Wirkung erzielte Kerp [6]) allein durch Alkohole im Einschmelzrohr. Die durch das Fehlen des Alkoholates bedingte Reaktionsträgheit wurde durch Temperaturerhöhung um 100° behoben. Aus diesen wie besonders den später beschriebenen Versuchen geht einwandfrei die katalytische Wirkung der Metallalkoholate hervor. Am geeignetsten haben sich für derartige Reduktionen die Alkoholate der Alkaligruppe, des Magnesiums und des Aluminiums erwiesen, von denen naturgemäß die Alkalialkoholate die energischste Wirkung vollbringen.

Bisher sind Aldehyde und Ketone mit Alkoholaten reduzierbar gewesen, und da sich nach vorliegender Arbeit ihnen noch die Säureester hinzugesellen, so wird man die Reduzierbarkeit dieser drei Körperklassen auf das allen gemeinsame Carbonyl zurückführen müssen. Es ist daher unerläßlich, die verschiedenen Ansichten, die über derartige Reduktionen von Aldehyden und Ketonen laut geworden sind, anzuführen.

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Alkoholaten auf Aldehyde gehen auf Claisen [7]) zurück, deren Erfolge bekannt sind. Zur Anwendung gelangten Natriummethylat und -äthylat ohne Zugabe von Alkohol. Als Beispiel diene der Benzaldehyd, der sich unter diesen Bedingungen hauptsächlich zu Estern kondensierte. In der ersten Phase der Reaktion nimmt Claisen Addition an den Aldehyd an:

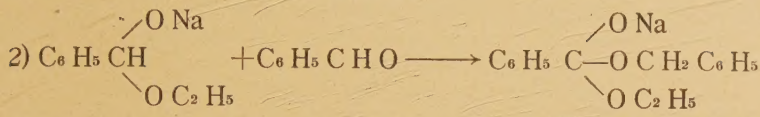


1) $C_6H_5CH{=}O + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5CH(ONa)(OC_2H_5)$

---

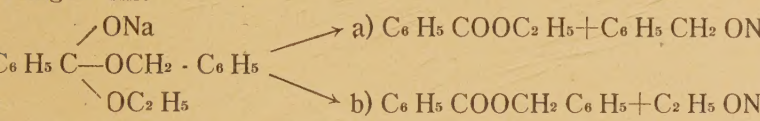
[3]) Houben-Weyl Bd. II, 249.
Mettler B. 38, 1745 (1905).
[4]) Nef A. 318, 184 (1901).
Ipatiew B. 34, 3579 (1902).
B. 35, 1057 (1902).
Wieland B. 45, 488 (1912)
[5]) Haller und Minguin C. r. 120, 1105 (1895).
[6]) Kerp B. 28, 1476 (1895).
[7]) Claisen B. 20, 646 (1887).

Auf dieses Additionsprodukt wirkt im weiteren Verlauf der Reaktion eine 2. Molekel Aldehyd ein:



Das heißt: unter Wanderung eines Wasserstoffatomes vom Kohlenstoffatom der 1. Additionsverbindung an das Kohlenstoffatom des noch unveränderten Aldehyds kommen die beiden frei werdenden Valenzen gegenseitig zur Absättigung.

In der 3. Phase tritt Zerfall dieses „Orthoproduktes" nach zwei Richtungen ein:



Der gebildete Benzylalkohol kann sowohl nach 3a) entstanden sein wie auch aus dem 1. Additionsprodukt nach den später beschriebenen Theorien von Meerwein[8]) und Verley[9]). Diese Claisensche Annahme über den Mechanismus der Reaktion ist bestechend in ihrer Einfachheit und gewinnt nach den jüngst erschienenen Arbeiten an Wahrscheinlichkeit. [10])

Aehnliche Erfolge zeitigten die Untersuchungen von Tischtschenko [11]) bei Anwendung von Aluminiumäthylat auf Benzaldehyd. Bei gewöhnlicher Temperatur erhielt er 88% Benzoesäurebenzylester neben Benzylalkohol und Benzoesäureäthylester. Der bei der Reduktion entstehende Acetaldehyd gab Veranlassung zu einer Reihe von Nebenprodukten, deren hauptsächlichstes Essigester war.

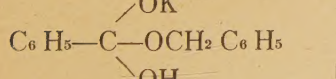
Aber erst in dem verflossenen Jahrzehnt ist das Interesse für diese Arbeiten lebhafter geworden sowohl von seiten der Wissenschaft als auch der Industrie. Durch den Ausbau dieser Methode ist es gelungen, zu einem neuen und wertvollen Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und in beschränktem Maße auch für Ketone zu gelangen. Dank den guten Erfolgen hat es schon teilweise Anwendung in der chemischen Industrie gefunden und wird dort zur Darstellung von Alkoholen und in der Umkehr auch von Aldehyden herangezogen. In den Jahren 1925/26 erschienen drei voneinander

---

[8]) Meerwein und Schmidt A. 444, 223 (1925).

[9]) Verley Bl. 37, 537 (1925).

[10]) Wendet man diese Claisensche Auffassung auf die Reaktion von Cannizzaro an, so kommt man zu einer höchst einfachen Erklärung dieser Reaktion, indem aus:



nur die beiden bekannten Stoffe — benzoesaures Kalium und Benzylalkohol — entstehen können.

[11]) Tischtschenko C. 1906 II, 1309.

unabhängige Arbeiten über die Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit Metallalkoholaten; sie stammen von Verley, [12]) Ponndorf [13]) und Meerwein und Schmidt. [14])

Die im hiesigen Institut aufgefundene Reduzierbarkeit der Carbonsäureester mit Aluminiumisopropylat zu den betreffenden Alkoholen hängt scheinbar eng mit der Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit Metallalkoholaten zusammen, sodaß eine eingehendere Betrachtung der drei Arbeiten sich vernotwendigt.

A. und M. Verley haben in ihren Arbeiten — „Ueber den Austausch der funktionellen Gruppen zwischen 2 Molekülen. Uebergang von Aldehyden (Ketonen) in Alkohole und umgekehrt" — einen Weg gezeigt, die Aldehydkondensation nach Claisen und Tischtschenko in andere Bahnen zu leiten. Durch Zugabe von absol. Alkohol (Claisen und Tischtschenko arbeiteten mit trockenem Alkoholat) wurde diese Kondensation zu einer Sekundärreaktion und es fand hauptsächlich ein Austausch der funktionellen Gruppen zwischen Aldehyd und Alkohol statt.

$$R\text{-}CH{=}O + C_2H_5OH \rightleftharpoons R\text{-}CH_2OH + CH_3CH{=}O$$

So konnten aus Citronellal bei der Reduktion mit Aluminiumäthylat viel Citronellol, aber wenig Citronellsäureester erhalten werden; ein Beweis, daß Esterbildung nur in geringem Umfange eingetreten war. Wäre die Reaktion über intermediär gebildeten Ester abgelaufen, so müßten Citronellsäure und Citronellol in äquivalenten Mengen vorhanden gewesen sein. Ueber den mutmaßlichen Verlauf stellt A. Verley folgende Theorie auf:

In der ersten Phase der Reaktion tritt gemäß der Claisenschen Annahme Addition der beiden Reaktionsprodukte ein.

$$1)\ R\text{-}CH{=}O + C_2H_5Oal \rightleftharpoons R\text{-}CH(Oal)(OC_2H_5) \qquad \left(al = \frac{Al}{3}\right)$$

Die Existenz derartiger Verbindungen — Aldehydalkoholate, auch organ. metal. Derivate eines Halbacetals genannt — unterliegt, keinem Zweifel. Die 2. Phase bringt den springenden Punkt dieser Theorie. Es findet eine Umlagerung statt, indem die Gruppe Oal in Stellung 1 ihren Platz mit einem Wasserstoffatom in Stellung 2 tauscht.

$$2)\ R\text{-}\overset{1}{C}H(\overset{2}{O}CH_2CH_3)(Oal) \rightleftharpoons R\text{-}\overset{1}{C}H_2\text{—}\overset{2}{O}\text{—}CH(Oal)\text{—}CH_3$$

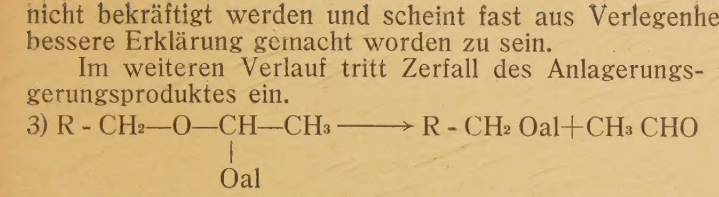
Die Annahme einer derartigen Wanderung kann durch Beispiele

---

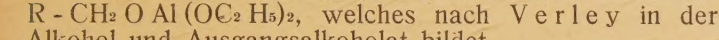
[12]) Verley Bl. 37, 537, 871 (1925).
[13]) Ponndorf Z. ang. 1926, 138.
[14]) Meerwein und Schmidt A. 444, 221 (1925).

nicht bekräftigt werden und scheint fast aus Verlegenheit um eine bessere Erklärung gemacht worden zu sein.

Im weiteren Verlauf tritt Zerfall des Anlagerungs- und Umlagerungsproduktes ein.



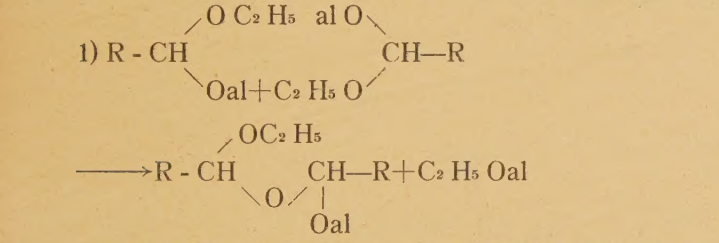
Für 3al=Al würde ein gemischtes Alkoholat entstehen: $R - CH_2 O Al(OC_2H_5)_2$, welches nach Verley in der 4. Phase Alkohol und Ausgangsalkoholat bildet.



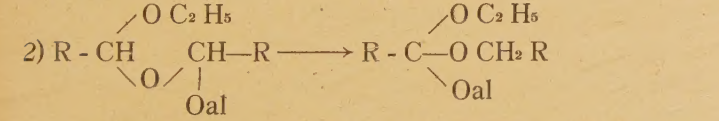
Der Verlauf dieser Reaktion hängt aber von der Leichtigkeit der Alkoholatbildung des betreffenden Alkohols ab.

Zur Festigung dieser seiner Anschauung führt Verley das Beispiel der Esterbildung nach Tischtschenko an, die nach seiner Theorie folgenden Weg durchläuft.

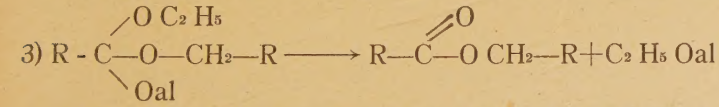
2 Mol des Anlagerungsproduktes aus Aldehyd und Alkoholat reagieren unter Alkoholatverlust.



In der 2. Phase findet die von Verley angenommene Wanderung statt.



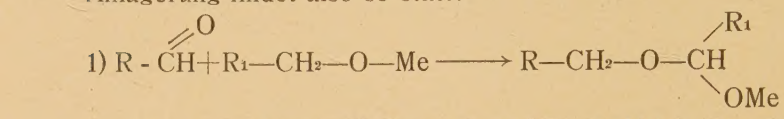
Derartige Orthoprodukte sind bekannt, schon Nef [15]) weist auf sie hin. Dieses zerfällt endlich in Ester und Alkoholat.



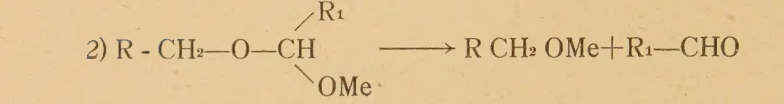
Die Theorie Ponndorfs [16]) fußt auf der Dissoziationsfähigkeit der Alkohole, gibt aber dem Anlagerungsprodukt eine andere Konstitution. Ponndorf hat an einer Reihe von Aldehyden und Ketonen Reduktionen durchgeführt und läßt seine Reaktion folgende Wege durchlaufen. Es besteht in Alkoholen die Neigung zur Abgabe von Wasserstoff (s. o.), der an dem Kohlenstoffatom der funktionellen

[15]) Nef A. 298, 221 (1897).
[16]) Ponndorf Z. ang. 1926, 138.

Gruppe haftet. Auf der anderen Seite ist die Carbonylgruppe der Addition der verschiedensten Atome resp. Atomgruppen fähig. Die Anlagerung findet also so statt:

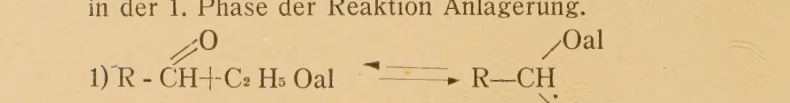


Das entstehende Halbacetal zerfällt in Aldehyd und Alkoholat.

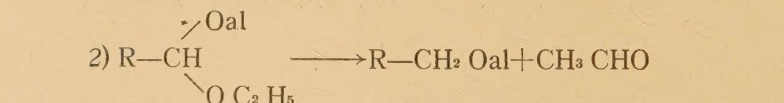


Der neu entstandene Aldehyd wird durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht entfernt. Diese Annahme ist ungezwungener als die von Verley und kann bei ihrer Anwendung auf Aldehyde und Ketone fraglos überzeugen. Auf das Für und Wider wird im Anschluß an die Meerweinsche Theorie zurückzukommen sein. Nach zahlreichen, den Ponndorfschen ähnlichen Versuchen geben Meerwein und Schmidt [17]) dem Mechanismus der Reduktion folgende Deutung.

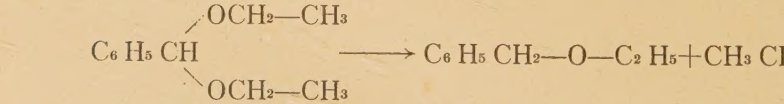
Gemäß der Auffassung von Claisen und Verley erfolgt in der 1. Phase der Reaktion Anlagerung.



Dieses Anlagerungsprodukt zerfällt alsbald gemäß der Dissoziation der Alkohole nach:



Zur Bekräftigung dieser Anschauung über den Reaktionsverlauf werden verschiedene Argumente angeführt, vor allem die stärker sauren Eigenschaften der Aldehydalkoholate sowie der Zerfall des Benzaldehyd-acetals unter gewissen Bedingungen in Benzyläthyläther und Acetaldehyd.:



Zweifellos ist diese Auffassung eines Anlagerungsproduktes die richtige, da auch alle metallorganischen Verbindungen (Zinkalkyle, Mg organ. Verbdg. etc.) das Metall an den Sauerstoff der Carbonylgruppe abgeben.

Im folgenden wird eine Uebereinstimmung zwischen der Reduktion von Aldehyden und Ketonen einerseits und der hier aufgefunde-

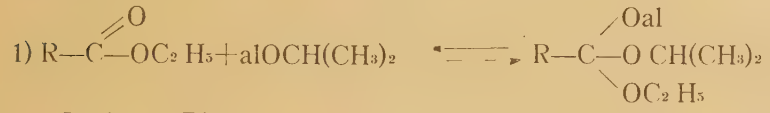
---

[17]) Meerwein und Schmidt A. 444, 221 (1925).

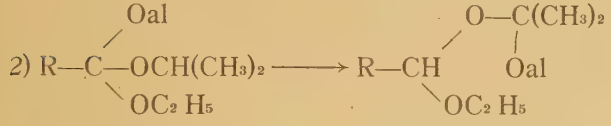
nen von Carbonsäureestern nach dieser Methode vorausgesetzt. Es erscheint daher notwendig, die Esterreduktion nach den drei verschiedenen Wegen zu vergleichen.

Die Reduktion eines Carbonsäureesters mit Aluminiumisopropylat würde nach der V e r l e y schen Annahme folgende Wege durchlaufen:

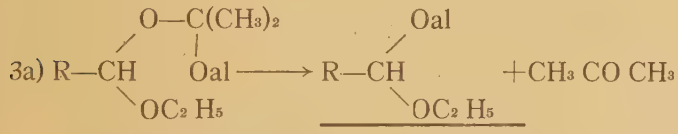
In der 1. Phase erfolgt Addition.



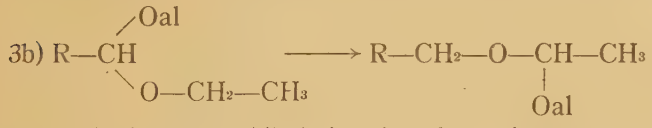
In der 2. Phase tritt Umlagerung ein.



und Zerfall in:



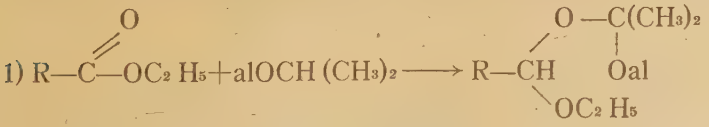
3a) entspricht aber dem 1. Additionsprodukt bei der Reduktion der Aldehyde und müßte zwecks Ablaufs der Reaktion im weiteren Verlauf abermals umgelagert werden,



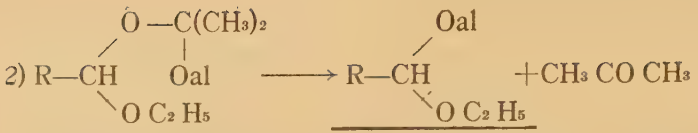
um endgültig zum Alkohol sich aufzuspalten.

3a) möge als „vorläufiges Endprodukt" bezeichnet werden. Seine Hervorhebung geschieht aus Gründen des übersichtlicheren Vergleiches der drei Theorien untereinander.

P o n n d o r f überspringt bei der Reduktion der Aldehyde die seiner Ansicht nach unnötige und komplizierende Annahme einer Anlagerungsverbindung. So einfach und durchaus möglich diese Annahme ist, so stößt sie aber bei der Uebertragung auf die Reduktion von Carbonsäureestern auf Widersprüche. Nach P o n n d o r f müßte diese Reduktion folgendermaßen formuliert werden:

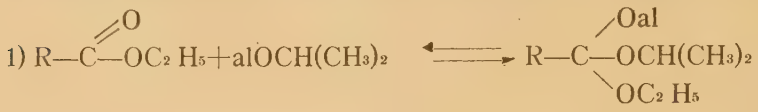


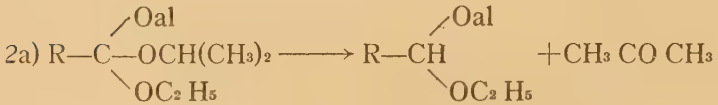
Im weiteren Verlauf tritt Zerfall ein:

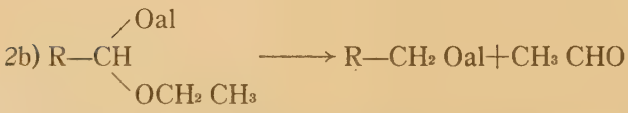


Hier gelangt zwangsweise ein Produkt zur Bildung, dessen Auftreten als Zwischenstufe Ponndorf [18]) wohl für wahrscheinlich, aber nicht für unbedingt notwendig hält.

Vor den Annahmen von Verley und Ponndorf besitzt die Meerwein sche entschieden große Vorteile. Bei der Reduktion von Carbonsäureestern durchläuft sie folgende Stufen:







Die als „vorläufige Endprodukte" bezeichneten Additionsverbindungen sind existenzfähig, werden aber als Zwischenglieder der Reaktion kaum haltbar sein, weil die Abspaltungen der beiden Oxoverbindungen wenn nicht gleichzeitig, so doch in ganz geringem Zeitabstand erfolgen würde. Gemäß der Anschauung von Verley und Meerwein entstehen sie bei der Reduktion der Aldehyde als 1. Additionsprodukt und sind demzufolge in folgendem Gleichgewicht:

Es müßte also auch Aldehyd entstehen, der allerdings wegen seiner reaktionsfähigen Carbonylgruppe sofort weiterer Hydrierung unterworfen würde. Reduktion von Estern zu Aldehyden ist aber bislang noch nicht beobachtet worden. [19]) [20])

---

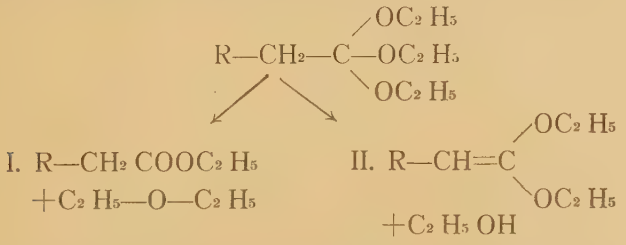
[18]) Ponndorf Z. ang. 1926, 143 Anm. 37.

[19]) Nef A. 298, 221 (1887). A. 318, 138—187 (1901).

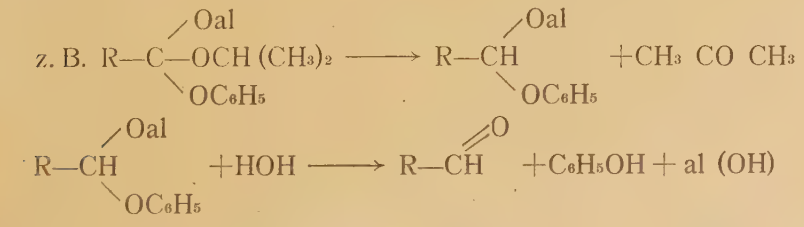
[20]) Wenn es gelänge, Phenylester zur Bildung von Orthoprodukten mit Aluminiumisopropylat zu zwingen, so eröffnete sich eine derartiger Möglichkeit. (S. f. S.)

Der Hauptgrund, der die Auffassung von Verley unwahrscheinlich werden läßt, ist der schon erwähnte Mangel an Beispielen für eine derartige Atom- resp. Gruppenwanderung. Die Erklärung der Reaktion von Tischtschenko gelingt ebenso gut nach den beiden anderen Theorien und ist nicht überzeugend. Bei der Reduktion der Ester müßte dann noch die Wiederholung der bewußten Wanderung eintreten, die, solange sie nicht korrekt bewiesen werden kann, eine unnötige Erschwerung des Verständnisses und des Verlaufes der Reaktion bedeutet. Besteht die erwähnte Uebereinstimmung über den Verlauf zwischen der Reduktion von Aldehyden und Carbonsäureestern, so verliert die Ponndorfsche Theorie wegen der zwangsweisen Bildung der Aldehydalkoholatverbindung an Wahrscheinlichkeit.

Die Uebertragung der Annahme Meerweins auf die Reduktion von Carbonsäureestern erklärt die Tatsache fraglos am einfachsten und ohne komplizierende Nebenvorgänge. Sie bedarf aber noch einer gewissen Erweiterung, weil Meerwein die Reduktionsmöglichkeit der Säureester mit Metallalkolaten ablehnt. Dieses Mißlingen[21]) wird mit der mangelnden Fähigkeit der Ester, Acetaldehyd abzuspalten (bei Aethylestern!) erklärt. Zum anderen wird den von der Theorie geforderten Orthoprodukten ein Zerfall in anderer Richtung zugeschrieben. Staudinger[22]) hat in seinen umfangreichen Arbeiten über Orthosäureester deren Zerfall nach zwei Richtungen beschrieben.



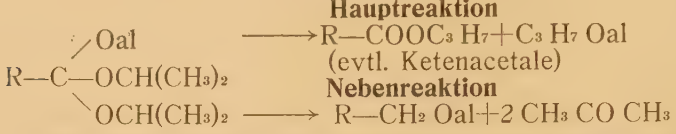
Der Zerfall nach I oder II wird ausschließlich bestimmt durch die Beweglichkeit der am Nachbarkohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatome. Zwischen diesen extremen Fällen liegen alle dieje-



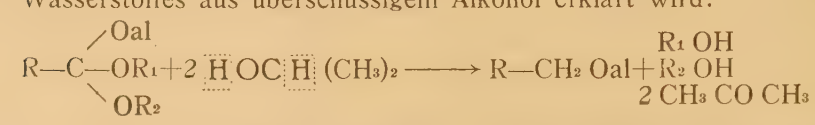
[21]) In der Literatur fehlen leider die Angaben über die mißlungenen Esterreduktionsversuche. Für einen Erfolg sind hohe Temperaturen und bedeutend größere Alkoholatmengen ausschlaggebend.
[22]) Staudinger H. c. a. 5, 645 (1922).

nigen, in denen ein Zerfall nach beiden Richtungen stattfinden kann; dieser ist also von der Konstitution abhängig.

Die Uebertragung der Meerweinschen Auffassung auf diese neue Reduktionsmethode erfordert die Bildung von Orthoprodukten, die als Estersalze der Orthocarbonsäuren bekannt sind. Auch diese zerfallen in der Hauptsache nach den Angaben Staudingers, und nur durch geeignete Bedingungen kann dieser Zerfall so geleitet werden, daß er einer Reduktion entspricht.



Ist die obengenannte Uebertragung berechtigt, so ist die Meerweinsche Angabe, daß Carbonester nicht reduzierbar seien, hinfällig. In dem erwähnten Estersalz haben natürlich die beiden Alkoxylgruppen gleiche Eigenschaften; es sei denn, daß die Herkunft des Wasserstoffes aus überschüssigem Alkohol erklärt wird:

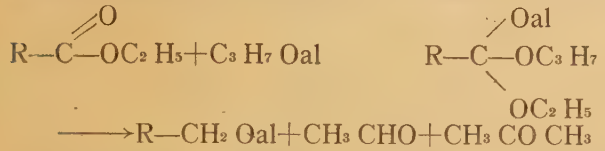


Für die vorliegend beschriebene Arbeit diente die Uebertragung der Meerweinschen Auffassung als Grundlage. Es erscheint nicht unmöglich, daß sich die Reaktion in dieser Weise, unterstützt durch die von Ponndorf dargelegte Zerfallsneigung der Alkohole, abspielt.

Für die Reduktion von Aldehyden und Ketonen und neuerdings auch von Carbonsäureestern ist die Bildung von Aldehyden bezw. Ketonen aus den verwendeten Alkoholen charakteristisch. Die Leichtigkeit, mit der ein Alkohol in Wasserstoff und Oxoverbindung zu zerfallen vermag, bestimmt einerseits seine mehr oder minder gute Eignung für diese Reduktionszwecke. Von weit größerem Ausschlag aber ist die Reaktionsfähigkeit des allen drei gemeinsamen Carbonyls, auf die die Reduktion zurückgeführt werden muß. Diese fällt von den Aldehyden über die Ketone stark bis zu den Säureestern, nachdem sie auch innerhalb der drei Körperklassen großen Schwankungen unterworfen ist.

Teilweise kann dieser Abfall an Reaktionsfähigkeit wett gemacht werden durch Aenderung der Versuchsbedingungen, d. h. durch Erhöhung der Temperatur, Vermehrung der Alkoholatmenge und allerdings weniger durch längere Einwirkungsdauer. In wie ausgedehntem Maß sich dieser Verlust auswirkt, offenbart die Tatsache, daß Aldehyde mit wenig Alkoholat zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, während Carbonsäureester erst durch bedeutend vermehrte Alkoholatmengen und Temperaturen über 150° der Reduktion unterworfen werden können, um auch dann noch hinsichtlich der Ausbeuten hinter den Aldehyden zurückzubleiben. Es könnte jedoch möglich sein, durch Modifikation des Metalles wie des Alkoholes und hauptsächlich durch Auffindung von Katalysatoren die

Reaktion im Sinne der Alkoholbildung zu verbessern. Während der Reaktion stellen sich folgende Gleichgewichte ein.



die von der Temperatur, der Alkoholatmenge und der Natur des verwendeten Esters abhängen. Ein Gelingen der Reduktion wird demnach von dem Grade der Bildung und Beständigkeit des Orthoproduktes bei Temperaturen oberhalb 170° abhängig sein. Hiermit mögen die bescheidenen Erfolge, die bei der Reduktion von Benzoesäure und Benzoesäureestern erzielt wurden, erklärt werden. Ein an einem Kohlenstoffatom haftender Phenylrest beansprucht von diesem sehr viel Valenz, so daß das von der Theorie geforderte Orthoprodukt bei höherer Temperatur nur in untergeordnetem Maße gebildet werden kann. Die Reduzierbarkeit der Aldehyde, Ketone und Carbonsäureester nach dieser Methode ist auf die anlagerungsfähige Carbonylgruppe zurückgeführt worden und da es mittels Aluminiumisopropylat auch gelungen ist, Benzonitril zu basischen Produkten zu reduzieren, so scheint eine Reduktionsfähigkeit mit Metallalkoholaten in allen den Fällen zu bestehen, in denen eine mehrfache Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem anderen Element unter Aufrichtung eine Alkoholatanlagerung zuläßt.

Der Nachteil der Methode von Bouveault und Blanc, nach der es nicht gelingt, α, β ungesättigte Alkohole aus den entsprechenden Estern darzustellen, ist bei Anwendung von Aluminiumisopropylat behoben, denn es läßt auch α, β ständige Doppelbindungen völlig unangegriffen. Auf diesem Gebiet mag dieses neue Verfahren einst präparative Bedeutung erlangen.

Die nach diesem Verfahren erzielten Ausbeuten schwanken je nach der Natur des angewendeten Esters zwischen 15 und 70%. Von dieser Betrachtung sind allerdings die Resultate der Benzoesäure-Versuche ausgeschlossen, denn am Kern haftende Carboxylgruppen sind auch nach dieser Methode nur in geringstem Umfang reduzierbar. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht scheinbar in der Darstellung leicht ineinander umwandelbarer, stereoisomerer Alkohole. So konnten aus Oelsäureester und Elaidinsäureester Olein- und Elaidinalkohol gewonnen werden, deren Darstellung nach der Methode und den Angaben von Bouveault u. Blanc[23]) zu einem Gemisch der beiden Stereoisomeren führte. Interessant ist die verschieden gute Reduzierbarkeit der beiden Ester; Oleinalkohol konnte nur zu 18,5% gewonnen werden, während Elaidinalkohol zu fast 70% gebildet wurde. Den Voraussetzungen gemäß wurde aus Zimtsäureester nur Zimtalkohol gewonnen, doch gab die α, β ständige Doppelbindung bei der hohen Einwirkungstemperatur Anlaß zu weitgehender Verharzung. So konnten nur 13—15% Zimtalkohol gewonnen werden, während Hydrozimtsäureester 49% Hydrozimtal-

[23]) Bouveault und Blanc Bl. 31 (3), 1210, (1904).

kohol lieferte. Phenylessigsäureester wurde zu 25%, Palmitinsäureester zu 52% reduziert. Aus Phenylisocrotonsäureester konnte der entsprechende Alkohol nicht gewonnen werden. Auch die Reduktion von Fumarsäurediäthylester verlief nicht so einfach, es konnte weder der zugehörige, zweiatomige Alkohol noch die entsprechende γ-Oxysäure erhalten werden. Statt dessen resultierten zweibasische Säuren, deren Mol. Gew. über 200 liegt und deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte.

Die hohen Temperaturen erlaubten nicht in allen Fällen, Acetaldehyd und Aceton nachzuweisen, sie gaben als höher siedende Kondensations- resp. Aldolisierungsprodukte bisweilen Anlaß zu empfindlichen Störungen. Durch weitere Sekundärreaktionen entstanden neben Harzen noch über 300° siedende Produkte, deren Natur nicht aufgeklärt wurde. Meistens aber traten die Kondensationsprodukte und die hoch siedenden Oele nur in geringem Umfange auf und störten nur, wenn die Differenz zwischen den Siedepunkten der erwarteten Stoffe gering war.

Die Einwirkungsdauer von 2—4 Tagen und die zur Reduktion nötigen Temperaturen von 180—220° bedingten eine möglichst konstante Heizung. Diese wurde in einigen Fällen durch ein Anilinbad, in dem eine geeignete Apparatur mit dem Reaktionsgemisch erhitzt wurde, erreicht, in anderen Fällen durch Erhitzen im Oelbad, da ein genügend großes Bad nach einmaliger Einstellung kaum Temperaturschwankungen erleidet.

Von entscheidender Bedeutung sind die Mengen des Alkoholates. Mit molekularen Mengen Aluminiumisopropylat wurden Erfolge fast nicht und mit noch geringeren Mengen niemals erzielt, hierzu war ein Vielfaches der theoretisch nötigen Menge erforderlich. Zumeist wurden die Versuche daher mit der 5—10fachen Menge Alkoholat angesetzt. Die Methoden der Aufarbeitung der Versuche, des Nachweises von Aceton und Acetaldehyd, der Charakterisierung, Reinigung und Isolierung der Alkohole sind im II. Teil beschrieben worden.

II. Praktischer Teil.

Vorbemerkungen.

Die Theorie fordert bei Verwendung von Aluminiumisopropylat und Carbonsäureäthylestern die Entstehung von 1 Mol Aceton und 1 Mol Acetaldehyd für jedes Mol reduzierten Esters. Sehr kleine Mengen Aceton, aber auch andere Ketone kann man nach Kutscheroff[24]) nachweisen, indem man die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit mit einer Lösung von Vanillin in absol. Alkohol vermischt und mit wenig konc. Schwefelsäure unterschichtet. Karminrote Färbung zeigt Aceton an, während die übrigen Ketone blaue Färbung erzeugen. Bei nicht gar zu geringen Mengen Ace-

[24]) Kutscheroff Z. a. Ch. 44, 622 (1905).

ton gibt man nach Legal[25]) die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit zu einer schwachen Lösung von Nitroprussidnatrium in Wasser. Durch Zugabe von wenig verdünnter Natronlauge gibt sich Aceton durch die rote Färbung zu erkennen, die in essigsaurer Lösung in kirschrot übergeht. Auf Acetaldehyd wurde nach der bekannten Silberspiegelreaktion geprüft, deren Beschreibung sich erübrigt.

Zur Charakterisierung der gebildeten Alkohole wurde ihre Umsetzung mit Phenyl- und Naphtylisocyanat zu Urethanen benutzt. Um in den meist vorliegenden Oelgemischen Umsetzung zu erreichen, mußten die Komponenten in einem zugeschmolzenen Rohr viele Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt werden. Durch gelegentliches Abkühlen des Rohres kann der Verlauf der Umsetzung verfolgt werden. Die höher schmelzenden Naphthylurethane bilden sich scheinbar schwerer als die Phenylurethane.

Zur Isolierung und Reinigung der Alkohole wurde ihre Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid zu Phthalsäuremono- und diestern herangezogen, die aber nicht immer den gewünschten Erfolg hatte.[26]) In anderen Fällen wurde die Fähigkeit der Alkohole, eine kristal. Chlorkalzium-Doppelverbindung zu bilden, zur Isolierung benutzt, doch ließ der quantitative Verlauf zu wünschen übrig. Die Umsetzung der Alkohole mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid konnte auf die vorliegenden Oelgemische nicht mit Erfolg übertragen werden.

Die Darstellung von Aluminiumisopropylat erfolgte gemäß der Angabe Ponndorfs[27]). Die nach Houben-Weyl[28]) angeätzten Späne müssen sorgfältig mit Alkohol und Aether getrocknet werden; ihre unverzügliche Weiterverarbeitung empfiehlt sich. Unerläßlich ist für den Beginn der Umsetzung die Zugabe einiger Kupferdrehspäne; sollte trotzdem die Reaktion nicht in Gang gesetzt werden, so sind Zusätze von etwas Jod und Sublimat häufig von Vorteil. Meistens ist die Reaktion nach einigen Stunden beendet und nur selten ist tagelanges Kochen notwendig. Die Umsetzung verläuft bisweilen so stürmisch, daß äußere Kühlung sich vernotwendigt. Aluminiumisopropylat siedet unter gewöhnl. Druck bei 266—268° unter teilweiser Zersetzung, im Vakuum von ca 15 mm bei 143—144°. In frisch destilliertem Zustand stellt es eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit vor, die oft erst nach einigen Tagen erstarrt. Für die meisten Versuche wurde es undestilliert, nur vom überschüssigen Isopropylalkohol befreit, verwendet.

Bei der Reduktion von Carbonsäureestern mit Aluminiumisopropylat handelt es sich um eine bisher unbekannte Reaktion, von der die Bedingungen für eine möglichst günstige Reduktion erst experimentell gesucht werden mußten. In zahlreichen Versuchen mit wechselnden Mengen Alkoholat, bei verschiedenen Temperaturen und verschieden langer Einwirkungsdauer wurden Temperaturen von

---

[25]) Beilstein Bd. I, 643 (1918).
[26]) Walbaum B. 35, 4093 (1902).
J. pr. 68, 242 (1903).
[27]) Ponndorf Z. ang. 1926, 138.
[28]) Houben-Weyl Bd. II, 216 (2. Auflage).

180°—220° als die günstigsten erkannt. Die meisten Versuche wurden daher innerhalb dieses Temperaturintervalles ausgeführt. Mehrere Versuche bei 250° zeigten keine Verbesserung der Ausbeute, die sich unterhalb 180° erheblich verschlechtert bis schließlich jede Reduktion aufhört. Molekulare oder geringere Mengen Alkoholat vermindern die Ausbeuten oder verhindern jegliche Reduktion. Demzufolge wurden durchschnittlich 3—8fache der theoretisch nötigen Mengen Alkoholat angewandt.

Die Aufarbeitung der Benzoesäure-Versuche geschah durch Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf. Die überdestillierten Produkte wie ein etwa verbliebener Kolbenrückstand wurden ausgeäthert und mehrere Stunden mit alkoholischer Kalilauge in der Hitze verseift. Bei den übrigen Versuchen wurde die Aufarbeitung dahingehend vereinfacht, daß das Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure in der Wärme zersetzt, ausgeäthert und ebenfalls mit Kalilauge heiß verseift wurde. Die unter 100° siedenden Bestandteile wurden allgemein mittels Widmer-Aufsatzes entfernt und auf Aceton resp. Acetaldehyd geprüft, soweit diese nicht schon während des Versuches nachgewiesen wurden. Die über 100° siedenden Produkte wurden durch fraktionierte Destillation möglichst gereinigt.

Mit Benzoesäureäthyl- und isopropylester wurden zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, die nur teilweise Benzylalkohol in geringer Menge lieferten. Auf dem siedenden Wasserbad konnte auch bei Anwendung der 5fachen der theoretisch nötigen Alkoholatmenge nach 15 Tagen keine Spur Benzylalkohol gewonnen werden. Reduktion trat in geringem Maß erst ein bei Versuchen, die in einer geeigneten Apparatur im Anilinbad und beim Siedepunkt des Reaktionsgemisches (150 bis 220°) durchgeführt wurden. Der bestverlaufene Versuch möge angegeben sein.

30 g Benzoesäureäthylester und 80 g Alkoholat (5—6fache Menge) wurden 27 Stunden im siedenden Anilinbad erhizt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Wasserdampf zerlegt, das überdestillierte wie das im Kolben verbliebene Oel wurde mit alkohol. Kalilauge mehrere Stunden heiß verseift und die unverseifbaren Oele isoliert. Bei ca 20 mm siedeten diese Oele bei:

1. 100—105°
2. 195—205°
3. über 220° unter Zersetzung.

Aus der 1. Fraktion konnten nach der Methode von Walbaum 0,6 g Benzylalkohol gewonnen werden. Mit Phenylisocyanat lieferte er nach kurzem Erwärmen 1,3 g reines Phenylurethan vom Smp. 78°. Eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit reinem Phenylurethan des Benzylalkohols [29]) ergab keine Depression. Die 1. Fraktion enthielt neben Benzylalkohol noch wenig unverseifbares Oel, das auf Kondensation von Aceton oder Acetaldehyd schließen läßt. Das Ergebnis eines entsprechend angesetzten Versuches mit Aceton und Alkoholat bekräftigt diese Annahme. Die 2. Fraktion siedete unter gewöhnlichem Druck zwischen 295—298°, dieser Siedepunkt deu-

[29]) v. Soden und Rojahn B. 34, 2809, Anm. (1901).

tet auf die Entstehung von Dibenzyläther hin, ohne daß wegen der sehr geringen Menge ein Beweis für diese Ansicht erbracht werden kann. 12 weitere Versuche mit veränderten Alkoholatmengen und Temperaturen ergaben teils geringere Ausbeuten, zum anderen überhaupt keinen Benzylalkohol. Reaktionstemperaturen von 250° (Versuche im elektrischen Bombenofen) verbesserten die Ausbeuten an Benzylalkohol keineswegs, wohl aber entstand in größerer Menge ein im Vakuum zwischen 150—160° siedendes Oel, das analysiert wurde.

0,2644 g Sbst.: 0,8458 g CO_2, 0,2260 g H_2O
Gef.: C=87,2%, H=9,5%
0,2937 g Sbst.: 0,9409 g CO_2, 0,2503 g H_2O
Gef.: C=87,3%, H=9,5%

Dieses Oel mit knapp 3% Sauerstoff kann ein einfaches Benzoesäure-Derivat unmöglich sein, ein Körper dieser Zusammensetzung bedingt ein Mol. Gew. von über 500. Wahrscheinlich liegt ein Benzoesäure-Derivat im Gemisch mit einem unbekannten Kohlenwasserstoff vor. Bei 5 Versuchen konnte nur in einem Fall Benzylalkohol nach Walbaum isoliert und als Phenyl- wie Napthylurethan (Smp. 132—133°) charakterisiert werden.

Auch die Versuche im Kupferautoklaven verliefen nicht besonders günstig. Aus zahlreichen Versuchen sei der günstigst verlaufene erwähnt.

20 g Ester und 15 g Alkoholat wurden 17 Stunden im Oelbad von 230° erhitzt. Nach analoger Aufarbeitung konnte wenig Benzylalkohol über die Chlorkalzium-Doppelverbindung erhalten werden.

Auch freie Benzoesäure konnte mit Aluminiumisopropylat reduziert werden, die Ausbeuten waren allerdings außerordentlich gering. Nach 5tägiger Einwirkung konnte aus 50 g Säure und 150 g Alkoholat sehr wenig Benzylalkohol als Phenylurethan erkannt werden. Die Wasserdampf-Destillation wurde vorsichtshalber im CO_2 Strom ausgeführt. Benzonitril konnte bei 184° mit molekularen Mengen Alkoholat nach 11 Stunden zu Oelen mit stark basischen Eigenschaften reduziert werden. Die Menge war sehr klein, daher gelang eine Siedepunktsbestimmung nicht, das Oel ging zwischen 160—210° über. Dem Siedepunkt nach mag das Oel Benzylamin gewesen sein, mit Essigsäureanhydrid entstand Trübung. Ein zweiter Versuch auf dem Wasserbad mißlang wegen zu tiefer Temperatur.

Bedeutend bessere Ausbeuten wurden bei der Reduktion von Phenylessigsäureäthylester erzielt, die im günstigsten Fall 25% Phenyläthylalkohol entstehen ließ. Der Erfolg hing wesentlich von der Höhe der Temperatur ab; eine Oelbadtemperatur von 200—210° schien die günstigste zu sein. Die Bildung von Kondensationsprodukten und hoch siedenden Stoffen war nur untergeordneter Bedeutung. Neben einem geringen Vorlauf der zwischen 190—200° überging, wurde im wesentlichen nur eine Fraktion zwischen 210—220° aufgefangen, die aus rohem Phenyläthylalkohol bestand. Nach wiederholter Destillation lieferte sie reinen Phenyläthylalkohol vom Sdp. 219—220°. Zur Charakterisierung des Al-

kohols wurden wiederum die Urethane dargestellt, sein Phenylurethan [30]) schmilzt bei 80° und sein Naphthylurethan bei 118°. Der am günstigsten verlaufene Versuch möge beschrieben werden.

20 g Phenylessigsäureester und 80 g Alkoholat wurden 5 Tage im Autoklaven bei einer Oelbadtemperatur von 200 bis 210° erhitzt. Wegen der Wasserlöslichkeit des Phenyläthylalkohols wurde der Autoklaveninhalt mit verd. Salzsäure in der Wärme zersetzt statt durch Wasserdampf-Destillation. Die wäßrige Lösung wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dieser verdampft und das rückbleibende Oel mehrere Stunden mit alkohol. Kalilauge heiß verseift. Nach Verjagen der niedrig siedenden Anteile konnte nach wiederholter Destillation 3,5 g reiner Phenyläthylalkohol vom Sdp. 219—220° erhalten werden. Die quantitative Bestimmung des Alkohols durch Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid [31]) mißlang, da nach dieser Methode schon nach 10 Minuten langem Schütteln mit n/2 Kalilauge 16—17% des entstandenen Esters verseift wurden. 8 weitere Versuche erreichten bei gleichen angewandten Mengen die Ausbeuten nicht ganz.

Die Reduktion von Zimtsäureäthylester litt hinsichtlich der Ausbeuten stark unter Verharzungen. Zimtalkohol wurde maximal 13—15% gewonnen, wohingegen bei der Reduktion von Hydrozimtsäureester (s. u) bis zu 49% Hydrozimtalkohol gebildet worden war. Zur Darstellung von Vergleichsurethan wurde nach Meerwein [32]) gewonnener Zimtalkohol, dessen Darstellung aber nicht quantitativ verlief, mit Phenylisocyanat zur Reaktion gebracht, es schmilzt bei 91°; das analog gewonnene Naphthylurethan zeigt den Schmelzpunkt 116—117°. Wegen der Empfindlichkeit des Zimtalkohols gegen alkoholische Kalilauge wurde mit 25% wäßrigem Alkali 1¼ Stunden heiß verseift. In Vorversuchen war nach dieser Zeit restlose Verseifung von Zimtsäureester festgestellt worden, während Zimtalkohol nur in geringem Umfang angegriffen wurde. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches wurde wieder durch verd. Salzsäure in der Wärme bewirkt. Der günstigste Versuch lieferte aus 20 g Ester und 80 g Alkoholat nach 7tägiger Einwirkung bei 195—205° 2 g Zimtalkohol vom Smp. 32—33°, der Siedepunkt lag nach wiederholter Destillation bei 255—256°.

Nebenprodukte waren abgesehen von der beträchtlichen Verharzung nur wenig entstanden. Zwei weitere Versuche brachten bei sonst gleichen Bedingungen weniger Zimtalkohol. Ein Versuch, der mit dem Drittel der theoretisch nötigen Alkoholmenge angesetzt worden war, lieferte kaum Zimtalkohol.

Die Ausbeuten an Hydrozimtalkohol bei der Reduktion von Hydrozimtsäureäthylester betrugen fast 50%. Kondensationsprodukte, hoch siedende Oele und harzige Rückstände waren kaum entstanden. Zur Charakterisierung des Hydrozimtalkohols wurden sein Phenyl- und Naphthylurethan dargestellt; ersteres schmilzt bei 49—50°, letzteres bei 87—89,5°. Auf die Darstellung des

---

[30]) Walbaum B. 33, 2300 (1900).
[31]) Meyer Konstit. Ermitlg. 466 (3. Auflage).
[32]) Meerwein A. 444, 237 (1925).

Naphthylurethans wurde aber zumeist verzichtet, da es sich nur schwer bildet. Alle Versuche wurden mit 20 g Ester und 60 g Alkoholat angesetzt, das Reaktionsgemisch wurde 2—4 Tage auf 185—220° erhitzt. Aufgearbeitet wurden die Versuche durch Zersetzen des Gemisches mit verd. Salzsäure in der Wärme, Ausäthern und Verseifen der Oele mit alkohol. Kalilauge in der Hitze. Die besten Ausbeuten lieferte ein Versuch, der bei Temperaturen von 210 bis 220° durchgeführt wurde, es wurde 7,5 g durch Destillation gereinigter Alkohol gewonnen. Die Reinigung nach der Methode von Walbaum, sowie die quantitative Bestimmung als Phthalsäuremonophenylpropylester mißlang, da Ester und Estersäure nur sehr schwer kristallisierten. Der durch Destillation gereinigte Hydrozimtalkohol siedete im Vacuum von 8—10 mm bei 115—118°.

0,2422 g Sbst.: 0,7070 g CO_2, 0,1969 g H_2O

C_9 H_{12} O Ber. C=79,4% H=8,8%

Gef.: C=79,6%, H=9,0%

Die Reduktion von Phenylisocrotonsäureäthylester zu dem entsprechenden Alkohol gelang nicht. Aus 20 g Ester und 60 g Alkoholat wurde nach 2tägiger Einwirkung bei 220° wenig Oel gewonnen, das unter 8 mm zwischen 168—174° überging und mit Phenylisocyanat nicht zur Reaktion gebracht werden konnte. Wegen Substanzmangels mußten weitere Versuche unterbleiben.

Die Reduktion von Palmitinsäureäthylester konnte bei maximalen Ausbeuten von 52% durchaus befriedigen. Der Ester wurde durch Vacuumdestillation gereinigt, bei 25—30 mm siedet er zwischen 202—204° und bildet nach dem Erkalten dem Eisessig ähnliche Kristalle. Auf die Darstellung des Phenylurethans des Cetylalkohols vom Smp. 73—74,5° wurde meistens verzichtet, da der Alkohol mit seinem Schmelzpunkt von 48° genügend charakterisiert ist. In drei Versuchen wurden aus je 20 g Ester und 40 g Alkoholat (9fache Menge) nach 2—3 tägiger Einwirkung im Oelbad von 220° bis zu 9 g Cetylalkohol gewonnen. Der Autoklaveninhalt wurde wie bisher mit verd. Salzsäure zerlegt und die ausgeätherten Produkte 2 Stunden mit alkoholischer Kalilauge in der Hitze verseift. Die Isolierung des Alkohols gelingt am besten, indem man durch Eingießen des Verseifungsgemisches in eine Chlorkalziumlösung das Kalksalz der Palmitinsäure darstellt. Dieses enthält auch den Cetylalkohol und wird daher bei 50° getrocknet, um danach wiederholt mit Alkohol ausgekocht zu werden. Nach dem Verjagen des Alkohols wird in Wasser aufgenommen und der Cetylalkohol ausgeäthert. Durch Abpressen auf Ton und Vacuumdestillation-Siedepunkt bei 10—15 mm 181—185° — kann der Cetylalkohol gereinigt werden. Die Bildung von Nebenprodukten war nur untergeordneter Bedeutung.

Die Reduktion der Ester der stereoisomeren Oelsäure und Elaidinsäure erbrachte stark voneinander abweichende Ausbeuten. Während Oleinalkohol im besten Fall zu 18,5% erhalten werden konnte, lieferte Elaidinsäureester 60—70% Elaidinalkohol. Das Phenylurethan des Oleinalkohols kristallisiert sehr schlecht, es

schmilzt bei 37—38°. Auf dieses mangelnde Kristallisationsvermögen machen auch Bouveault und Blanc[33]) aufmerksam, die ein Gemisch der stereoisomeren Alkohole vor sich zu haben glaubten. Bei der Reduktion nach diesem neuen Verfahren konnten aber sowohl Olein- als auch Elaidinalkohol gewonnen und auf Grund ihrer verschiedenen Schmelzpunkte charakterisiert werden. In 4 Versuchen wurden je 20 g Ölsäureester und 50—60 g Alkoholat (10—12fache Menge) 2—4 Tage bei 184—250° erhitzt. Die beste Ausbeute betrug 3,2 g Oleinalkohol. Das Reaktionsgemisch wurde wieder durch verd. Salzsäure zerlegt, ausgeäthert und 2 Stunden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Vacuumdestillation ergab neben einem geringen, auf Kondensationsprodukte hinweisenden Vorlauf eine größere Fraktion, die bei 10 mm zwischen 199—205° überging. Der geringe Kolbenrückstand siedete bei 215—225° nicht unzersetzt und verharzte bei höherem Erhitzen. Die Hauptfraktion erstarrte in einer Kältemischung, nach wiederholter Destillation schmolz der Oleinalkohol unscharf zwischen 3—6°.

Analyse, 15mm ca Sdp. 207—209°

0,2472 g Sbst.: 0,7280 g CO_2 0,3012 g H_2O

$C_{18}H_{36}O$ Ber. C=80,5% H=13,5%

Gef.: C=80,2% H=13,6%

Elaidinsäure wurde aus Oelsäure durch Umlagerung mit Natriumnitrit und Salzsäure gewonnen. Da es galt, Elaidinalkohol erstmalig darzustellen, mußte der dargestellte Ester völlig frei von Oelsäureester sein; die ersten Uebergänge bei der Destillation wurden daher verworfen. Im Siedepunkt unterscheiden sich die beiden stereoisomeren Ester nur unbeträchtlich, unter 9 mm liegt der Siedepunkt des Elaidinsäureäthylesters bei 213°, der des Oelsäureäthylesters bei 209°. Elaidinalkohol siedet unter ca 20 mm bei 218—219°, also ebenfalls höher als sein Stereoisomeres. Genau so verhalten sich auch die Schmelzpunkte der Alkohole, der beim Elaidinalkohol zu 37—38° gefunden wurde, während sein Phenylurethan bei 60—61,5° schmilzt. In drei Versuchen wurden je 20 g Ester und 60 g Alkoholat (12fache Menge) 3 Tage im Oelbad von 220—230° erhizt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verd. Salzsäure zerlegt, ausgeäthert, mit alkohol. Kalilauge heiß verseift und die unverseitbaren Oele im Vakuum fraktioniert; Nebenprodukte entstanden neben etwas Harz nicht. Der günstigste Versuch lieferte 12 g — das sind fast 70% — Elaidinalkohol vom obigen Schmelzpunkt, er wurde analysiert.

0,1667 g Sbst.: 0,4886 g CO_2 0,2062 g H_2O

$C_{18}H_{36}O$ Ber. C=80,5% H=13,5%

Gef.: C=80,0% H=13,8%

Die Reduktion von Fumarsäurediäthylester zu Buten (2)- diol (1,4) oder γ-Oxycrotonsäure gelang nicht. Durch bisher noch unbekannte Reaktionen entstand ein schier unentwirrbares Gemisch hochmolekularer Säuren und einige unverseifbare Oele, die mit Phenylisocyanat nicht zur Umsetzung gebracht werden

[33]) Bouveault und Blanc Bl. 31 [3], 1210 (1904).

konnten. Nach dreivierteljährigem Studium wurden die Untersuchungen abgebrochen; sie werden wieder aufgenommen, wenn die Reduktionen von Crotonsäure- und ähnlichen Estern hoffentlich einen Anhalt über die Natur der Nebenreaktionen geben werden. Je nach der Aufarbeitung müssen einige Versuchsreihen unterschieden werden. Die ersten Versuche wurden mit 20 g Ester und 40 resp. 80 g Alkoholat bei 184—220° durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde wiederum mit verd. Salzsäure zersetzt, ausgeäthert und mehrere Stunden mit alkoholischer Kalilauge heiß verseift. Aus diesen Versuchen wurden neutral reagierende Oele mit folgenden Siedepunkten gewonnen:

760 mm 1. 195—210°
2. 225—240°

Aus der angesäuerten Lösung konnten neben viel Fumarsäure noch ölige Säuren isoliert werden, die sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destillieren ließen. Ihre Siedepunkte lagen unter

20—30 mm bei 1. 150—160°
2. 180—200°
3. —240° (unter Zersetzung)

Sämtliche Fraktionen waren nur gering an Quantität und konnten mit Phenylisocyanat nicht zur Reaktion gebracht werden. Die sauren Fraktionen wurden titriert.

1. Fraktion. 0,0993 g Sbst. : 12,94 ccm $^{n}/_{10}$ Na OH
Mol. Gew. für $\begin{matrix} CH—CO \\ \| \quad > O \\ CH—CH_2 \end{matrix}$ =84 berechnet
Mol. Gew.=76,6 gefunden.
0,0715 g Sbst. : 10,67 ccm $^{n}/_{10}$ Na OH
Mol. Gew.=67,2 gefunden.

2. Fraktion. 0,1384 g Sbst. : 12,90 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH
Mol. Gew. für $\begin{matrix} HO \cdot CH_2 \cdot CH \\ \| \quad\quad = 102 \text{ berechnet} \\ CH—COOH \end{matrix}$
Mol. Gew.=107,5 gefunden
0,1309 g Sbst. : 12,07 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH
Mol. Gew.=108,2 gefunden.

Die Versuche wurden mit 100 g Ester und 200 g Alkoholat bei 200—220° wiederholt. An Stelle der Verseifung in der Hitze wurde viele Stunden kalt verseift. Nach sorgfältigem Ausäthern — es können ja wasserlösliche Oxysäuren entstanden sein — wurde fraktioniert.

Neutrale Gruppe. 15—30 mm
1. 75—110°
2. 120—130° (130—160°)
3. 160—165°
4. 175—185° und höher

Saure Gruppe. 20—25 mm
1. 145—160°
2. 160—180°
3. 205—230° und höher

Die Säuren wurden in Aethylester übergeführt, da wegen der

Zersetzung der Fumarsäure eine Reinigung durch Destillation mißlang.

Die neutralen Oele reagierten mit Phenylisocyanat nicht. Schotten-Baumannsche Reaktionen blieben ebenfalls erfolglos. Das Mol. Gew. der 2. Fraktion wurde nach der Campher-Methode von Rast[34]) bestimmt und im Mittel zu 169,3 gefunden. Mit Oelen werden nach dieser Methode scheinbar ungenauere Ergebnisse erzielt. Die Verseifung in der Kälte war unvollständig gewesen, es wurde noch ein Ester isoliert, der unter 14 mm bei 164 bis 165° siedete, er wurde analysiert.

0,1397 g Sbst.: 0,3165 g CO_2, 0,1104 g H_2O
Gef.: C=61,8%, H=8,8%
0,1555 g Sbst.: 0,3524 g CO_2, 0,1200 g H_2O
Gef.: C=61,8% H=8,6%
0,1751 g Sbst.: 0,3960 g CO_2, 0,1423 g H_2O
Gef.: C=61,7% H=9,0%

Nach der heißen Verseifung mit methylalkoholischem Kali wurde nur wenig Isopropylalkohol neben einem im Vacuum zwischen 90 bis 140° siedenden Oel gewonnen, dessen Menge außerordentlich gering war. Die Veresterung von 2 Mol einer Oxysäure miteinander wäre denkbar. Die erhaltene ölige und zähe Säure wurde wegen Zersetzungsgefahr nicht destilliert. Für die Analysen wurde sie in einer Trockenpistole getrocknet. Der Apparat wurde evakuiert und mit siedendem Isopropylalkohol geheizt. Nach zwölfstündigem Trocknen wurden Analysen angefertigt und dabei die Beobachtung gemacht, daß die Schiffchen, die am frühesten und scheinbar am wirksamsten vom Alkoholdampf geheizt waren, übereinstimmende Werte ergaben, während die der entfernteren Schiffchen stark variierten.

Analysen dieser Säure.

0,1277 g Sbst.: 0,2950 g CO_2, 0,0945 g H_2O
Gef.: **C=62,9%** **H=8,2%**
0,1076 g Sbst.: 0,2427 g CO_2, 0,0871 g H_2O
Gef.: C=61,5% **H=8,8%**
0,0858 g Sbst.: 0,1985 g CO_2, 0,0649 g H_2O
Gef.: **C=63,1%** **H=8,4%**
0,1032 g Sbst.: 0,2305 g CO_2, 0,0788 g H_2O
Gef.: C=61,0% **H=8,5%**
0,1244 g Sbst.: 0,2870 g CO_2, 0,1024 g H_2O
Gef.: **C 62,9%** **H=9,1%**
0,0995 g Sbst.: 0,2173 g CO_2, 0,0755 g H_2O
Gef.: C=59,6% **H=8,5%**

Die Säure wurde bei 90° im Vacuum getrocknet und wieder Aufbiähung beobachtet. Mit Phenylisocyanat wurde aber nur Diphenylharnstoff erhalten, vielleicht entzog es der Säure Wasser. Aus dem verbleibenden Oel wurde mit Soda und darauffolgendes Ansäuern wenig Säure erhalten, die fest wurde und bei 188° schmolz. Entweder war die Säure durch die Behandlung mit Phenylisocyanat in das

[34]) Rast B. 55, 1051 (1922).
B. 60, 473 (1927).

Urethan einer Oxysäure übergeführt worden oder es war ein Teil der vorher sehr zähen Säure kristallin geworden. Eine qualitative Stickstoffbestimmung mußte wegen Substanzmangels unterbleiben. Die Titration der zähen Säure ergab je nach der Dauer des Trocknens verschiedene Werte.

0,1649 g Sbst.: 12,07 ccm n/10 KOH Mol. Gew.=136
0,1491 g Sbst.: 11,8 ccm n/10 KOH Mol. Gew.=126
0,2349 g Sbst.: 16,23 ccm n/10 KOH Mol. Gew.=144
0,0938 g Sbst.: 7,56 ccm n/10 KOH Mol. Gew.=124
0,0913 g Sbst.: 7,08 ccm n/10 KOH Mol. Gew.=129

Diese Molekulargewichte sind für die einbasischen Säuren errechnet. Die späteren Untersuchungen deuten auf die doppelte Molekulargröße hin.

Die Säure wurde mit Thionylchlorid und trockenem Ammoniak ins Amid verwandelt, die Umsetzung verlief wenig quantitativ. Mit Wasser konnte aus dem halbfesten Brei wenig eines stickstoffhaltigen Körpers gewonnen werden, der bei 147—148° schmolz. Ein Amid schien nicht vorzuliegen, denn nach der Analyse war nur 1 Atom Stickstoff gefunden worden, während das Mol. Gew. dieses Körpers nach der Methode von Rast zu 213—219 ermittelt wurde.

Stickstoff-Bestimmung

0,0983 g Sbst.: 5,7—5,8 ccm N_2 bei 15° und 757 mm
Gef.: N=6,8—6,9%

Eine zweite Bestimmung war nicht mehr möglich. Da die Säure nach diesen Ergebnissen zweibasisch gewesen sein muß, aber nur 1 Atom Stickstoff enthielt, so lag vielleicht ein Imid vor. Vielleicht entstand intermediär ein Säureanhydrid, — Thionylchlorid wirkt bisweilen auch wasserabspaltend! — welches sich mit Ammoniak zum Imid umsetzte. Die restlichen zähen Produkte konnten nicht aufgeklärt werden.

In weiteren Versuchen wurden 100 g Fumarester mit 200 g Alkoholat 4 Tage im Autoklaven erhitzt, die Oelbadtemperatur betrug 200—210°. Aufgearbeitet wurde wieder durch Zersetzen des Reaktionsgemisches mit verd. Salzsäure. Von einer Verseifung der ausgeätherten Produkte wurde aber Abstand genommen und diese vorerst fraktioniert destilliert. Es wurde eine große Anzahl Fraktionen aufgefangen, die zu einem großen Teil zu Fumarsäuren verseift werden konnten. Einige niedrig siedende Fraktionen zeigten Legalsche und Kutscheroffsche Farbreaktion und deuteten auf Kondensationsprodukte hin, wieder andere waren quantitativ so gering, daß ihre Weiterverarbeitung unmöglich war. Bemerkenswert ist, daß die Fraktion 10 mm 133—137° neben einer zähen Säure sehr wenig feste, bei 189—190° schmelzende Säure ergab. Vielleicht ist sie identisch mit der oben beschriebenen Säure vom Smp. 188°, die aus einem Säuregemisch durch Behandeln mit Phenylisocyanat isoliert werden konnte.

Eine Fraktion siedete unter 10 mm bei 151—154°. Sie wurde mehrere Stunden mit alkohol. Kalilauge heiß verseift. Nach 14stündiger Einwirkung war noch ein größerer Teil unverseift geblieben und daher als unverseifbares Oel angesprochen. Nach der Isolierung

dieses Oeles, es siedete unter 17 mm bei 168—173°, wurde es analysiert.

0,1912 g Sbst.: 0,4684 g CO_2, 0,1697 g H_2O
Gef.: C=66,8% H=9,8%
0,1693 g Sbst.: 0,4106 g CO_2, 0,1463 g H_2O
Gef.: C=66,2% H=9,7%
0,2136 g Sbst.: 0,5214 g CO_2, 0,1865 g H_2O
Gef.: C=66,6% H=9,8%

Mit Phenylisocyanat trat Reaktion nicht ein, nach mehrwöchigem Stehen war etwas Diphenylharnstoff ausgefallen. Ein Aether des Butendiols?

Der verseifbare Anteil lieferte nach dem Ansäuern drei Säuren, sehr wenig ölige Säure und ein Gemisch zweier fester Säuren. Durch Kochen mit Benzol konnte die Trennung dieses Gemisches erreicht werden. Der in Benzol unlösliche Teil konnte als Fumarsäure auf Grund eines Mischschmelzpunktes erkannt werden, die Menge war sehr gering. Aus der Benzollösung fiel eine bei 136—137° schmelzende Säure aus, die in Soda unter Aufschäumen löslich war. Das Mol. Gew. dieser Säure wurde titriemetrisch bestimmt.

0,1429 g Sbst.: 12,95 ccm $^n/_{10}$ KOH
Mol. Gew.=226 berechnet für die zweibasische Säure.

Nach der Methode von Rast wurde das Mol. Gew. dieser Säure zu 233 gefunden.

Mit Thionylchlorid und Ammoniak wurde kein Amid erhalten, es resultierten nur zähe Oele, die nicht aufgeklärt werden konnten.

Die Fraktion, die unter 12 mm bei 157—160° aufgefangen war, wurde mehrere Stunden mit wäßriger Kalilauge in der Schüttelmaschine verseift. Sie lieferte wenig Fumarsäure und wenig Säure vom Smp. 140—150° In größerer Menge aber war eine ölige, gegen Kaliumpermanganat ungesättigte Säure entstanden. Sie wurde im Vacuum auf 80° erhitzt, um sie zu trocknen. Das Mol. Gew. wurde durch Titration ermittelt.

0,1891 g Sbst.: 18,63 ccm $^n/_{10}$ KOH
Mol. Gew.=202
0,1976 g Sbst.: 19,09 ccm $^n/_{10}$ KOH
Mol. Gew.=206

Diese Werte sind für die zweibasische Säure errechnet. Zu beachten ist, daß sich das Oel nicht ganz klar in Kalilauge löste.

Die Darstellung eines Amids dieser Säure mit Thionylchlorid und Ammoniak scheiterte. Ein festes Produkt wurde nicht gewonnen, es resultierten nur zähe Oele, die nicht aufgeklärt werden konnten.

Die Fraktion, die unter 12 mm bei 164—167° siedete, lieferte nach mehrstündiger Verseifung nur wenig Säure. Durch langsames Verdunsten des Aetherauszuges wurde eine Säure vom Smp. 145 bis 146° erhalten, im Aether blieb wenig ölige Säure zurück.

Titration der festen Säure
0,0579 g Sbst. : 5,644 ccm $^n/_{10}$ NaOH
Mol. Gew.=204 für die zweibasische Säure.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Campher nach der Methode von Rast gab Werte, die zwischen 200—208 schwankten.

Von dieser allerdings nicht ganz reinen Säure wurden 2 Mikroverbrennungen angefertigt, die Herr Dr. Schenck die Freundlichkeit hatte auszuführen.

5,630 mg Sbst. : 12,361 mg CO_2, 2,351 mg H_2O
Gef.: C=59,9% H=4,67% (?)
3,010 mg Sbst. : 6,696 mg CO_2, 2,195 mg H_2O
Gef.: C=60,7% H=8,16%

Für ein Mol. Gew. von 200—208 ergäbe die 2. Analyse einen Körper $C_{10}H_{16}O_4$. Durch Titration war die Säure als zweibasisch erkannt worden, sie konnte daher anderweitig gebundenen Sauerstoff nicht mehr enthalten. Aus Substanzmangel konnten irgendwelche Derivate der Säure nicht mehr dargestellt werden, so daß die Aufstellung einer Konstitutionsformel verfrüht erscheint.

Unter 12—15 mm ging zwischen 170—180° ein Oel über, welches nach mehrstündiger Verseifung in der Hitze wenig ölige Säure lieferte. Die Säure wurde titriert.

0,0748 g Sbst.: 6,554 ccm $^n/_{10}$ Na OH
Mol. Gew.=228 für eine zweibasische Säure.

Weitere Daten konnten nicht bestimmt werden. Die höchstsiedende Fraktion ging unter 12—15 mm zwischen 190—205° über. Nach der Verseifung wurde zähe, ölige Säure erhalten, die zur Titration bei 80° im Vacuum getrocknet wurde.

0,2118 g Sbst. : 18,87 ccm $^n/_{10}$ K OH
Mol. Gew.=224 für eine zweibasische Säure.

Das Oel löste sich nicht ganz klar in Kalilauge. Da mit Thionylchlorid und Ammoniak nur mangelhafte Resultate erzielt worden waren, wurde diese Säure mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt, um sie ins Amid überzuführen. Ein festes Amid konnte auch bei diesem Versuch nicht erhalten werden.

Die zuletzt beschriebenen festen wie öligen Säuren hatten alle ein zischen 206—228 schwankendes Molekulargewicht. Sollten etwa stereoisomere Formen aufgetreten sein? Zur Aufklärung dieser verzwickten Reaktionen wird die Einwirkung von Alkohol auf Crotonsäureester untersucht werden.

Lebenslauf.

Am 13. Oktober 1904 wurde ich in Rostock als Sohn des jetzigen Oberpostinspektors Ernst Schulz geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und besitze die mecklenburgische Staatsangehörigkeit. Von Ostern 1911 bis Ostern 1923 besuchte ich das Rostocker Realgymnasium, an dem ich Ostern 1923 meine Reifeprüfung ablegte. Ich widmete mich dem Studium der Chemie und wurde im Sommer-Semester 1923 in Jena immatrikuliert. Seit dem Winter-Semester 1923/24 studierte ich an der Rostocker Universität, mußte allerdings mein Studium das Sommer-Semester 1924 über wegen Krankheit unterbrechen. Am 7. Mai 1927 bestand ich das erste und am 25. Februar 1929 das zweite chemische Verbandsexamen. Seit April 1929 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Stoermer an der vorliegenden Arbeit, deren praktischer Teil im Februar dieses Jahres abgeschlossen wurde. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Stoermer für das große Interesse, welches er jederzeit meiner wissenschaftlichen Arbeit entgegenbrachte, herzlichst zu danken.